



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

219193

(11)

(B1)

(22) Prihlášené 19 10 81

(21) (PV 7626-81)

(40) Zverejnené 30 07 82

(45) Vydané 01 06 85

(51) Int. Cl.³

C 07 C 47/04

(75)

Autor vynálezu

JUHÁS STANISLAV ing., STRÁŽSKE, SABADOŠ JÚLIUS ing. CSc.,
ŽEDÉNYI MIKULÁŠ ing., LICHVÁR MILAN ing., ZLACKÝ ALOJZ ing.,
MICHALOVCE, OLEJNÍK VINCENT ing., STRÁŽSKE, KOVÁČ JOZEF
ing., VRANOV NAD TOPLOU, VASIL PAVOL ing., MICHALOVCE

(54) Spôsob výroby formaldehydu alebo vyšších aldehydov

Spôsob výroby formaldehydu alebo vyšších aldehydov oxidačnou dehydrogenáciou alkoholu v prítomnosti kryštalického strieborného katalyzátora pri teplotách 450 °C až 750 °C.

Podstatou vynálezu je účelné uloženie strieborného katalyzátora v štyroch vrstvách, čím sa dosiahnu lepšie výťažky žiadúcich produktov, zvýši sa konverzia alkoholu, predĺži sa životnosť katalyzátora a zlepšia sa aj ďalšie charakteristiky procesu.

Postup podľa vynálezu je charakteristický tým, že východzia plynná zmes sa vedie cez stacionárne lôžko kryštalického strieborného katalyzátora, pričom prvá v smere prúdenia umiestnená vrstva má medzerovitost 0,763–0,658 a hmotnosť 0,1–10 %, druhá vrstva medzerovitost 0,658–0,595 a hmotnosť 3,5–21 %, tretia vrstva medzerovitost 0,658–0,820 a hmotnosť 10–38 % a posledná štvrtá vrstva medzerovitost 0,820–0,730 a hmotnosť 31–86,4 % z celkovej hmotnosti katalyzátora pri celkovej hrúbke katalytického lôžka 10 mm až 40 mm a rozmere zfn katalyzátora od 0,1 mm do 4,0 mm.

Vynález rieši spôsob výroby formaldehydu alebo vyšších aldehydov oxidačnou dehydrogenáciou metanolu alebo vyšších alkoholov v prítomnosti kryštallického striebra ako katalyzátora charakteristického tým, že katalytické lôžko pozostáva z viacerých vrstiev kryštálov striebra o určitej medzerovitosti a určitom podiele jednotlivých vrstiev na celkovom množstve katalyzátora pri vhodnej celkovej hrúbke katalyzátora a rozmere jeho zŕn.

Formaldehyd, dôležitá surovina na výrobu rôznych produktov, sa v priemyselnom merítku najčastejšie vyrába kombinovanou oxidáciou a dehydrogenáciou metanolu vzduchom v plynnej fáze v prítomnosti kryštallického striebra pri teplotách 550 °C až 700 °C. Okrem formaldehydu pritom vznikajú aj nežiadúce produkty rôznych, na katalyzátore prebiehajúcich oxidačných reakcií ako sú oxid uhoľnatý, oxid uhličitý, kyselina mravčia, ktoré ovplyvňujú kvalitu a výťažok hlavného produktu obvykle sa pohybujúceho od 80 % do 93 %. Reakčné plyny, obsahujúce okrem vyššie uvedených látok aj na katalyzátore nezreagovaný metanol a určité množstvo rôznych inertných plynov, sú po prechode katalyzátorom vedené na rýchle schladenie z reakčnej teploty na teplotu pod 300 °C za účelom čo najnižšieho obsahu CO v nich (NSR Patentschrift 1 285 995).

Ďalším ochladením a absorpciou v absorpčnej kolóne skrápanej určitým množstvom vody sa získa vodný roztok formaldehydu obsahujúci ešte určité množstvo metanolu. Obvykle sa takto pripraví vodný roztok o koncentrácii 36–50 % hmot. formaldehydu s 1–12 % hmot. metanolu, ktorý je už vhodný na rôzne použitie. Spôsoby výroby formaldehydu tohoto typu sú charakterizované výťažkom formaldehydu v rozmedzí asi 80–89 % z teórie, konverziou metanolu 75–97 % a cyklom výmeny katalyzátora najčastejšie v rozmedzí 2–3 mesiacov (napr. NSR Patentschrift 1 294 360, 1 231 229).

Vhodnou úpravou technologických podmienok je možné doceliť na výstupe z absorpcie aj vodný roztok formaldehydu obsahujúci vyšší obsah metanolu, najčastejšie okolo 15–30 % hmot. Metanol sa potom z takéhoto roztoku odstraňuje rektifikáciou a ako recykel sa vracia znovu na katalyzátor, vodný roztok formaldehydu o koncentrácii 36–42 % hmot. s obsahom metanolu obvykle pod 1 % hmot. je hotovým výrobkom. Výhodou takéhoto postupu v porovnaní s predchádzajúcimi je dosahovanie o niečo vyšších výťažkov (85–93 % z teórie), nevýhodou je zvýšená energetická náročnosť procesu.

Nezávisle od toho, či sa využíva postup výroby formaldehydu bez alebo s rektifikáciou, medzi najdôležitejšie technologické parametre ovplyvňujúce spotrebné normy surovín, cyklus výmeny katalyzátora, konverziu metanolu, vysokú selektivitu reakcií v žiadúcom smere a iné dôležité charakteristiky procesu, patrí spôsob uloženia strieborného katalyzátora, rozmery jeho zŕn a mer-

né zaťaženie katalyzátora udávané obvykle v tonách metanolu/h m² plochy katalytického lôžka alebo v hodnotách mernej objemovej rýchlosti hod⁻¹.

Doteraz známe postupy výroby formaldehydu využívajú kryštály striebra o veľkosti od 0,4 mm do 1,4 mm uložené v troch vrstvách s približne rovnakým váhovým podielom jednotlivých vrstiev. Známy je tiež postup (NSR Patentschrift 1 231 229) používajúci dvojvrstvový katalyzátor, ktorého spodná vrstva obsahuje prinajmenšom 50 % hmot. kryštálov o priemere 1,25 mm až 5 mm a má hrúbku 15 mm až 50 mm, horná vrstva naproti tomu má hrúbku len asi 1–2 mm a obsahuje kryštály o priemere od 0,2 mm do 1 mm. U iného chráneného postupu výroby formaldehydu využívajúceho dvojvrstvový katalyzátor (NSR Auslegungsschrift 1 294 360) má spodná vrstva hrúbku 15 mm až 40 mm a minimálne 50%-ný obsah zŕn o priemere od 1 mm do 4 mm, horná vrstva hrúbku 0,75 mm až 3 mm a priemer zŕn katalyzátora od 0,1 do 0,9 mm. Katalyzátor, ktorého 7/8 jeho hmotnosti je tvorené kryštálmi o priemere od 0,75 mm do 3 mm a 1/8 kryštálmi o priemere pod 0,3 mm sa využíva v ďalšom známom procese výroby formaldehydu (NSR Patentschrift 1 285 995).

Predmetom iného západonemeckého patentu (Offenlegungsschrift 2 322 757) je spôsob výroby formaldehydu charakteristický tým, že 72,5–89 % z celkovej hmotnosti strieborného katalyzátora tvoria čiastočky o zrnitosti 1–2,5 mm, 2,5–7,5 % hmotnosti katalyzátora čiastočky o zrnitosti 0,75–1 mm a ostávajúca časť katalyzátora čiastočky o zrnitosti 0,2–0,75 mm.

Pri jednotlivých postupoch sa používajú rozličné merné zaťaženia katalyzátora od najnižšieho ako je napríklad zaťaženie 0,20 až 1,46 t metanolu/h m² (U.S.pat. 2 462 413), 0,96 t metanolu/h m² (NSR Auslegungsschrift 2 034 532) a 1,35 t metanolu/h m² (NSR Patentschrift 1 231 229) až po najvyššie zaťaženia 3 t metanolu/h m² (NSR Auslegungsschrift 1 294 360) a 2 000 000 hod⁻¹.

Podstatou tohoto vynálezu je spôsob výroby formaldehydu alebo vyšších aldehydov oxidačnou dehydrogenáciou metanolu alebo vyšších alkoholov v plynnej fáze v prítomnosti kryštálov striebra tvoriacich stacionárne lôžko katalyzátora vyznačujúci sa tým, že katalytické lôžko pozostáva zo štyroch vrstiev, z ktorých prvá v smere prúdenia plynnej zmesi umiestnená vrstva má medzerovitost od 0,763 do 0,658 a hmotnosť 0,1–10 %, s výhodou 7–9 % z celkovej hmotnosti katalyzátora, druhá vrstva medzerovitost od 0,658 do 0,595 a hmotnosť 3,5–21 %, s výhodou 8–12 % z celkovej hmotnosti katalyzátora, tretia vrstva medzerovitost od 0,658 do 0,820 a hmotnosť 10–38 %, s výhodou 14–25 % z celkovej hmotnosti katalyzátora a posledná štvrtá vrstva medzerovitost od 0,820 do 0,730 a hmotnosť 31–86,4 %, s výhodou 50–80 % z celkovej hmotnosti katalyzátora. Najvýhodnejšia celková hrúbka katalytického lôžka

pri takomto usporiadaní sa pohybuje v rozmedzí 10 mm až 40 mm, s výhodou 15 mm až 25 mm a rozmer zŕn katalyzátora od 0,1 mm do 4,0 mm.

Oxidačnú dehydrogenáciu metanolu alebo vyšších alkoholov podľa tohoto vynálezu možno uskutočňovať v širokom rozmedzí pracovných tlakov, zvlášť dobrých výsledkov sa dosiahne pri tlakoch od 50 kPa do 200 kPa. Pracovné teploty v značnej miere ovplyvnené použitým alkoholom, sa pohybujú od 450 °C do 750 °C. Ako oxidačné činidlo je najvýhodnejšie použiť plynný kyslík, obvykle v zmesi s inertnými plynmi alebo ešte výhodnejšie vzduch a to buď bez alebo s prídavkom ďalších inertných plynov a pár. Postup podľa tohoto vynálezu sa môže s úspechom využívať v širokom rozpätí merného zaťaženia katalyzátora, zvlášť dobrých výsledkov sa pritom dosiahne pri vyšších hodnotách merného zaťaženia, hlavne pri hodnotách nad 3 t metanolu/h m².

Postup je možné rovnako dobre aplikovať na technológiu výroby formaldehydu alebo vyšších aldehydov bez alebo s rektifikáciou. Pri postupe bez rektifikácie je možné takýmto spôsobom výrazne zvýšiť hlavne životnosť katalyzátora, pri postupe s rektifikáciou sa okrem toho znížia energetické nároky na rektifikáciu alkoholu.

Oproti doteraz známym postupom výroby formaldehydu alebo vyšších aldehydov sa postup podľa tohto vynálezu líši vhodnejším usporiadaním katalyzátora, čo umožňuje predĺžiť jeho životnosť, dosahovať lepšie výťažky žiadúcich produktov, zvýšiť konverziu východziech látok a tým priaznivo ovplyvniť celkové technicko-ekonomické parametre procesu. Nemenej dôležitou výhodou spôsobu výroby podľa tohoto vynálezu oproti niektorým iným známym postupom je skutočnosť, že z titulu nižšej tlakovej straty na takto usporiadanom katalyzátore je možné zvýšiť merné zaťaženie katalyzátora na existujúcich výrobných zariadeniach a tak zvýšiť ich výrobnosť.

Výhody tohoto postupu oproti stavu podľa doteraz známych postupov sú ilustrované v nasledujúcich príkladoch:

Príklad 1 (porovnávací)

Plynná zmes metanol-voda-vzduch pripravená sytením kvapalnej zmesi metanol-voda vzduchom a obsahujúca 70 dielov metanolu, 30 dielov vodnej pary a 78 dielov vzduchu sa vedie na katalyzátor udržiavaný uvoľneným reakčným teplom na teplote 640–650 °C. Katalyzátor má hrúbku 18 mm a nasledujúce zloženie:

Vrstva	Medzerovitost	Zrnenie (mm)	Váh. podiel
1	0,700–0,780 (Ø 0,716)	0,4–0,7 (Ø 0,45)	26 %
2	0,780–0,815 (Ø 0,799)	0,7–1,0 (Ø 0,82)	37 %
3	0,815–0,820 (Ø 0,818)	1,0–1,4 (Ø 1,25)	37 %

Priemerné zaťaženie katalyzátora je pritom 1,38 t metanolu/h m² plochy katalytického lôžka. Na takto uloženom katalyzátore sa dosahuje 90,3%-ná konverzia metanolu a selektivita reakcií vzniku formaldehydu vzhľadom na spotrebovaný metanol 88,7 %. Priemerný cyklus výmeny katalyzátora je 76 dní.

Príklad 2

Plynná zmes rovnakého zloženia ako v príklade 1 je vedená na katalyzátor pracujúci pri teplote 640–650 °C. Strieborný katalyzátor o celkovej hrúbke 18 mm je uložený nasledovne:

Vrstva	Medzerovitost	Zrnenie (mm)	Váh. podiel
1	0,763–0,658 (Ø 0,734)	0,3–0,6 (Ø 0,51)	7,8 %
2	0,658–0,595 (Ø 0,622)	0,1–0,3 (Ø 0,24)	10,3 %
3	0,658–0,820 (Ø 0,783)	0,6–1,2 (Ø 0,93)	19,7 %
4	0,820–0,730 (Ø 0,794)	1,2–4,0 (Ø 2,40)	62,2 %

Jednotlivé vrstvy sú očíslované v takom poradí, v akom prichádzajú do styku s plynnou zmesou. Pri rovnakom mernom zaťaženi katalyzátora ako v príklade 1 sa pri takomto usporiadaní dosahuje priemerne 91,2%-ná konverzia metanolu, selektivita na formaldehyd vztiahnutá na spotrebovaný metanol stúpne na 89,3 % a priemerný cyklus výmeny katalyzátora sa predĺži na 94 dní.

Príklad 3 (porovnávací)

Na katalyzátor o zložení a uložení ako v príklade 1, sa vedie plynná zmes obsahujúca 121 dielov metanolu, 5 dielov vodnej pary a 78 dielov vzduchu. Pri reakčnej teplote 595–605 °C a mernom zaženi katalyzátora 4,3 t metanolu/h m² plochy katalytického lôžka sa dosahuje 46,4%-ná konverzia metanolu a selektivita na formaldehyd 91,1 %. Cyklus výmeny katalyzátora je 81 dní.

Príklad 4

Na katalyzátor o zložení udanom v príklade 2 sa vedie plynná zmes toho istého zloženia ako v príklade 3. Pri rovnakom mernom zaženi katalyzátora a rovnakej reakčnej teplote ako v príklade 3 sa dosiahne 50,3%-ná konverzia metanolu a selektivita na formaldehyd stúpne na 91,5. Priemerná životnosť katalyzátora sa zvýši na 102 dní.

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob výroby formaldehydu alebo vyšších aldehydov oxidačnou dehydrogenáciou metanolu alebo vyšších alkoholov v plynnnej fáze kyslíkom alebo plynom obsahujúcim kyslík, bez prítomnosti alebo

v prítomnosti vodnej pary alebo iného inertného plynu pri teplotách 450 °C až 750 °C v prítomnosti kryštálov striebra tvoriacich stacionárne lôžko katalyzátora vyznačujúci sa tým, že stacionárne lôžko strieborného katalyzátora pozostáva zo štyroch vrstiev, z ktorých prvá v smere prúdenia plynnej zmesi umiestnená vrstva má medzerovitost 0,763 až 0,658 a hmotnosť 0,1–10 %, s výhodou 7–9 % z celkovej hmotnosti katalyzátora, druhá vrstva medzerovitost 0,658 až 0,595 a hmotnosť

3,5–21 %, s výhodou 8–12 % z celkovej hmotnosti katalyzátora, tretia vrstva medzerovitost 0,658 až 0,820 a hmotnosť 10–38 %, s výhodou 14–25 % z celkovej hmotnosti katalyzátora a posledná štvrtá vrstva medzerovitost 0,820 až 0,730 a hmotnosť 31–86,4 %, s výhodou 50–80 % z celkovej hmotnosti katalyzátora pri celkovej hrúbke katalytického lôžka 10 mm až 40 mm, s výhodou 15 mm až 25 mm a rozmere zrn katalyzátora od 0,1 mm do 4,0 mm.